





BEST AVAILABLE COPY

**Hocheffiziente UV-Emitter auf Nitridhalbleiterbasis**

**Patent number:** DE19953839  
**Publication date:** 2001-05-10  
**Inventor:** WALTEREIT PATRICK (DE); BRANDT OLIVER (DE); PLOOG  
KLAUS H (DE); EIBNER WOLFGANG (DE); ILLNER HARTMUT  
(DE); MAHLKOW ADRIAN (DE); ROTSCH PETER (DE)  
**Applicant:** PAUL DRUDE INST FUER FESTKOERP (DE)  
**Classification:**  
- international: H01L33/00; H01S5/343  
- european: H01L33/00G3B2, H01L33/00C2, H01S5/343G  
**Application number:** DE19991053839 19991109  
**Priority number(s):** DE19991053839 19991109

**Also published as:**

 WO0135447 (A3)  
 WO0135447 (A2)  
 EP1228539 (A3)  
 EP1228539 (A2)

**Abstract of DE19953839**

Disclosed are a layer structure of semiconductors, a layer-shaped semiconductor crystal and a light-emitting semiconductor component (LED or laser diode). One or several semiconductor layers on the basis of group III nitride compounds having a hexagonal structure are oriented in such a way that the c-axes of the hexagonal structure extend in parallel in relation to the respective substrate surface or layer level. The disadvantages of conventional semiconductor components with regard to illuminating efficiency, wavelength stability and reproducibility of emission characteristics are overcome by said layer orientation.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide



⑮ **BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT**

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑩ **DE 199 53 839 A 1**

⑤ Int. CL<sup>7</sup>:  
**H 01 L 33/00**  
H 01 S 5/343

⑦ Aktienzeichen: 199 53 839.5  
⑧ Anmeldetag: 9. 11. 1999  
④ Offenlegungstag: 10. 5. 2001

DE 199 53 839 A 1

⑦ Anmelder:  
Paul-Drude-Institut für Festkörperelektronik, 10117  
Berlin, DE

⑦ Vertreter:  
v. Bezold & Sozien, 80799 München

⑦ Erfinder:  
Brandt, Oliver, Dr., 10625 Berlin, DE; Waltereit,  
Patrick, Dipl.-Phys., 10829 Berlin, DE; Ploog, Klaus  
H., Prof. Dr., 15566 Schöneiche, DE; Mahlkow,  
Adrian, Dipl.-Phys., 13359 Berlin, DE; Rotsch, Peter,  
Dr., 16727 Vehllefanz, DE; Illner, Hartmut, Dipl.-Ing.,  
12587 Berlin, DE; Eibner, Wolfgang, Dipl.-Ing.,  
12487 Berlin, DE

⑤ Entgegenhaltungen:

DE 195 06 323 A1  
US 56 25 202 A  
EP 09 05 799 A2  
EP 08 17 282 A2

US-Z: SHINTANI, A. and MINAGAWA, Sh.: "Electric  
properties of GaN light-emitting diodes", Journal  
of Applied Physics, Vol. 48, No. 4 (1977),  
S. 1522-1528;

US-Z: DRIZHUK, A.G. et al.: "Gallium nitride  
light-emitting diodes with controllable color  
from blue to red", Tech.Phys.Lett. 22 (4), 1996,  
S. 289-290;

Patent Abstracts of Japan: JP 09 283 799 A, JPO,  
1997;

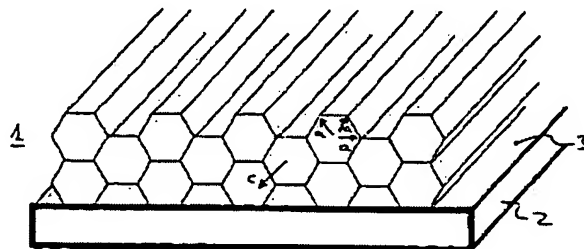
HELLMAN, E.S. et al.: "Epitaxial Growth and  
Orientation of GaN on (100) $\gamma$ -LiAlO<sub>2</sub>", MRS  
Internet Journal of Nitride Semiconductor  
Research, Vol. 2, Art 30, 1997;

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑤ Hocheffiziente UV-Emitter auf Nitridhalbleiterbasis

⑦ Es werden ein Halbleiter-Schichtaufbau, ein schichtför-  
miger Halbleiterkristall und ein lichtemittierendes Halblei-  
terbauelement (LED oder Laser-Diode) beschrieben, bei-  
denen eine oder mehrere Halbleiterschichten auf der Ba-  
sis von Gruppe-III-Nitridverbindungen mit hexagonaler  
Struktur mit einer derartigen Orientierung vorgesehen  
sind, daß die c-Achsen der hexagonalen Struktur parallel  
zur jeweiligen Substratoberfläche oder Schichtebene ver-  
laufen. Mit dieser Schichtorientierung werden die Nach-  
teile herkömmlicher Halbleiterbauelemente hinsichtlich  
der Leuchteffizienz, der Wellenlängenstabilität und der  
Reproduzierbarkeit von Emissionseigenschaften über-  
wunden.



DE 199 53 839 A 1

## Beschreibung

Die Erfindung betrifft allgemein einen Schichtaufbau mit einem Substrat und mindestens einer Halbleiterschicht auf der Basis einer Nitridhalbleiterverbindung, einen schichtförmigen Halbleiterkristall auf der Basis mindestens einer Nitridverbindung, lichtemittierende Halbleiterbauelemente, die mindestens einen derartigen Schichtaufbau oder einen derartigen Halbleiterkristall enthalten, und Verfahren zur Herstellung des Schichtaufbaus, des Halbleiterkristalls bzw. der Bauelemente.

Es gibt in der Beleuchtungstechnologie starke Bestrebungen, konventionelle Lampen durch weiße Emittier auf Basis von Halbleiterdioden zu ersetzen. Dies hätte den Vorteil einer erheblich gesteigerten Lebensdauer. Dies führt, etwa in der Automobilindustrie, zu deutlich gesenkten Kosten für Reparaturen. Es gibt zur Zeit zwei Ansätze für Weißleuchtdioden. In einer ersten Variante pumpt eine blaue Leuchtdiode einen gelben Phosphor, der resultierende Gesamteindruck ist weiß. Neuerdings wird auch an einem zweiten Ansatz geforscht. Eine UV-Leuchtdiode pumpt einen weißen Phosphor, das Ergebnis ist wiederum weißes Licht. Wegen der Lichtumwandlung wird dieses Bauelement auch Lucoled (Luminescence conversion led) genannt. Es ist erkennbar, daß die erste Variante problematischer ist, da zwei Farben gemischt werden müssen. Eine solche Mischung kann beim Betrachter eventuell einen anderen Eindruck als weißes Licht erwecken, falls die Wellenlänge der blauen Diode schwankt. Es gibt daher große Anstrengungen, eine hocheffiziente Leuchtdiode im UV für die Anregung eines weißen Phosphors zu realisieren. Dies ist mit hexagonalen Nitridhalbleitern möglich, da diese im UV emittieren können. Allerdings liegt die Leuchtleistung von state-of-the-art UV-Dioden aus Nitridhalbleitern im Bereich von 5-10 lm/W. Selbst bei einer kompletten Umwandlung des UV-Lichtes in weißes Licht können heutige weiße LEDs zu Beleuchtungszwecken nicht mit konventionellen Glühlampen (12-20 lm/W) oder gar Halogen- oder Gasentladungslampen (30 bzw. 70 lm/W) konkurrieren.

Zur Herstellung von Bauelementen auf Nitridhalbleiterbasis werden die verschiedensten Abscheidungsverfahren, wie z. B. die Molekularstrahlepitaxie (MBE) oder die metallorganische chemische Gasphasenabscheidung (MOCVD), eingesetzt. Zur Herstellung von Halbleiter-Leuchtdioden und -Laserdioden werden aus hexagonalen Nitriden (GaN, AlN und InN) Mehrschichtsysteme als Multiple Quantum Wells (MQWs) aufgebaut. Je nach Zusammensetzung variiert dabei die Bandlücke von 1,8 eV (InN) über 3,4 eV (GaN) bis 6,2 eV (AlN). Somit läßt sich das gesamte sichtbare Spektrum sowie das nahe UV mit hexagonalen Nitridverbindungen abdecken. Insbesondere lassen sich die beiden oben genannten weißen Leuchtdiodentypen realisieren.

Die Einheitszelle von hexagonalem GaN besitzt eine sechseckige GaN(0001)-Ebene (C-Fläche, Basalebene) sowie sechs rechteckige GaN(1-100)-Ebenen (M-Flächen, Prismenflächen). Die c-Achse verläuft dabei senkrecht zur C-Fläche, während die äquivalenten a-Achsen vom Zentrum des Hexagons zu dessen Ecken zeigen (s. Fig. 2). Bei Nitridverbindungen (Al,In,Ga)N gelten analoge Bezeichnungen.

Eine Besonderheit der hexagonalen Nitridhalbleiter sind die enormen elektrischen Polarisationsfelder (im Bereich von 0,1 C/m<sup>2</sup>) entlang der c-Achse. Zur Zeit wird ausschließlich entlang der c-Achse gewachsen, abgesehen von einzelnen Versuchen auf vizinalen GaN(0001)-Flächen. Die Polarisationsfelder existieren sowohl in unverspannten als auch in verspannten Schichten als spontane bzw. Piezo-Polarisation. An Grenzflächen zwischen verschiedenen Nitrid-

verbindungen ergibt sich eine Diskontinuität der elektrischen Polarisierung, die zur Ausbildung riesiger elektrischer Felder führen kann. Dieser Effekt ist besonders bei Quantum Wells, deren Schichtdicke d im Bereich weniger nm liegt, ausgeprägt und führt zu Feldstärken F im Bereich mehrerer MV/cm, siehe Fig. 1(h). Im Quantum Well führt dies zu einer räumlichen Trennung der Wellenfunktionen von Elektronen und Löchern. Diese Trennung ist im allgemeinen vergleichbar mit d. Dies hat zwei wichtige Konsequenzen von erheblichem Nachteil. Erstens wird die Emissionsenergie um etwa  $F \times d$  herabgesenkt (Stark-Effekt), zweitens ist der Elektron-Loch-Überlapp stark reduziert (verringertes Matrix-Element). Der kleinere Überlapp führt zu einer Erhöhung der strahlenden Lebenszeit  $\tau_r$  und damit einer Verringerung der internen Quanteneffizienz  $\eta$ . Hierbei ist  $\eta = \tau_{nr} / (\tau_{nr} + \tau_r)$  mit der Lebenszeit  $\tau_{nr}$  nichtstrahlender Konkurrenzprozesse.

Im Falle von GaN Quantum Wells und (Al,Ga)N Barrieren läßt sich der Überlapp durch Beimischung geringer Mengen von In in den Quantum Well verbessern. Dieser Effekt wurde z. B. von T. Mukai et al. ("J. Cryst. Growth", Bd. 189/190, 1998, S. 778 ff.) durch eine Lokalisierung von Ladungsträgern an statistischen (In,Ga)N Kompositionsfluktuation erklärt. Diese Dotierung mit In hat jedoch zwei entscheidende Nachteile: Die Emissionsenergie wird erstens weiter verringert (wobei doch gerade eine UV-Emission erwünscht wäre) und zweitens in einer unreproduzierbaren Art und Weise. Zwar kann die gemittelte Dotierung mit In bekannt sein, jedoch führen statistische Fluktuationen zu einer keineswegs im nm-Bereich reproduzierbaren Wellenlänge. Die über einen Wafer hinweg instabile Wellenlänge kann damit den weißen Phosphor nur verschieden stark pumpen, die Intensität des Weißlichtemittiers schwankt. Im Falle einer Mischung aus blauem LED-Licht und gelbem Phosphor führt eine Schwankung der Wellenlänge zu der oben genannten Problematik des Gesamtfarbeindrucks sowie ebenfalls zu einer Intensitätsfluktuation.

Von der Vielzahl verfügbarer Substratmaterialien für lichtemittierende Bauelemente werden gegenwärtig vor allem Saphir und wurzförmiges 6H-SiC untersucht. Diese besitzen verschiedene Vor- und Nachteile, können unter jeweils geeigneten Wachstumsbedingungen aber exzellente hexagonale Nitridhalbleiterschichten liefern (s. z. B. S. Nakamura, G. Fasol in "The Blue Laser Diode", Springer-Verlag, 1997). Allerdings bildet sich auf beiden Substraten stets C-Flächen GaN, welches die oben genannten elektrischen Felder impliziert.

Von P. Waltereit et al. ("Appl. Phys. Lett.", s. o.) und von E. S. Hellman et al. (s. "Internet Journal of Nitride Semiconductor Research", Bd. 2, 1997, Artikel 30) wurde das C-Flächen-Wachstum auch auf LiAlO<sub>2</sub>(100)-Substraten beobachtet. Allerdings erwähnt E. S. Hellman et al., daß die M-Flächen von GaN eine sogar bessere Gitteranpassung an LiAlO<sub>2</sub>(100) haben sollten. In der Publikation wird kein Hinweis darauf gegeben, wie die Herstellung von M-Ebenen-GaN ganz oder teilweise ausgeführt werden könnte. Es werden lediglich theoretische Erkenntnisse in Bezug auf die Gittereigenschaften beschrieben, die jedoch nicht in die Praxis umgesetzt werden konnten.

Die Aufgabe der Erfindung ist es, einen verbesserten Halbleiter-Schichtaufbau auf der Basis von Nitriden bereitzustellen, der eine hohe Wellenlängenstabilität und eine Emission im UV-Bereich mit hoher Quantenausbeute besitzt. Der Halbleiter-Schichtaufbau soll insbesondere eine erhöhte strahlende Übergangsrate in lichtemittierenden MQW-Strukturen ermöglichen. Die Aufgabe der Erfindung ist es auch, ein lichtemittierendes Halbleiterbauelement bereitzustellen, das einen derartigen Schichtaufbau enthält und

sich durch eine erhöhte Leuchteffizienz bei hoher Wellenlängenstabilität im UV-Bereich auszeichnet. Es soll insbesondere eine Weißlichtleuchtdiode mit konstantem Farbeindruck sowie besonders hoher und reproduzierbarer Intensität geschaffen werden. Die Aufgabe der Erfindung besteht ferner darin, Verfahren zur Herstellung eines derartigen Schichtaufbaus bzw. eines derartigen lichtemittierenden Halbleiterbauelements anzugeben.

Diese Aufgaben werden durch einen Schichtaufbau, einen Halbleiterkristall, ein lichtemittierendes Halbleiterbauelement und ein Verfahren mit den Merkmalen der Patentansprüche 1, 6, 8 bzw. 11 gelöst. Vorteilhafte Ausführungsformen und Anwendungen der Erfindung ergeben sich aus den abhängigen Ansprüchen.

Die Grundidee der Erfindung besteht in der Herstellung eines Halbleiter-Schichtaufbaus, eines schichtförmigen Halbleiterkristalls bzw. eines lichtemittierenden Halbleiterbauelements (LED oder Laser-Diode), bei denen eine oder mehrere Halbleiterschichten auf der Basis von Gruppe-III-Nitridverbindungen mit hexagonaler Struktur mit einer derartigen Orientierung vorgesehen sind, daß die c-Achsen der hexagonalen Struktur parallel zur jeweiligen Substratoberfläche oder Schichtebene verlaufen. Mit dieser Schichtorientierung werden die oben erläuterten Nachteile herkömmlicher Halbleiterbauelemente hinsichtlich der Leuchteffizienz, der Schichtstabilität und der Reproduzierbarkeit von Emissionseigenschaften überwunden.

In Fig. 1(a) ist die Situation in einem erfindungsgemäßen Halbleiter-Schichtaufbau gezeigt, die ohne Polarisierungen bzw. elektrische Felder senkrecht zur MQW-Struktur gegeben ist. Die Valenz- und Leitungsbänder sind nicht geneigt. Außerdem wird die räumliche Trennung der Elektronen- und Lochzustände vermieden. Damit wird der Überlapp zwischen den Wellenfunktionen und die strahlende Rekombinationsrate vergrößert.

Es wird ein Konzept für eine UV-Diode bereitgestellt, die einen hexagonalen Nitridhalbleiter enthält, jedoch keine elektrischen Felder parallel zur Wachstumsrichtung (senkrecht zur Schichtrichtung) besitzt. Die Vermeidung elektrischer Polarisation wird durch eine spezielle Kristallorientierung realisiert, deren Feldfreiheit von den Erfindern erkannt worden ist. Als Wachstumsfläche wird eine M-Fläche gewählt. Die M-Fläche ist unpolar (J. Neugebauer et al., "Phys. Rev. B", Bd. 53, 1996, S. R10477 ff.) und besitzt somit keine spontane Polarisation. Weiterhin findet bei Mehrschichtsystemen keine Piezopolarisation senkrecht zu dieser M-Fläche statt, da die Elemente  $\epsilon_{31}$  und  $\epsilon_{32}$  des Spannungstensors verschwinden (siehe den piezoelektrischen Tensor für hexagonale Nitridhalbleiter z. B. in W. Ludwig: "Festkörperphysik", Akademische Verlagsgesellschaft, Wiesbaden, 1978). Somit können sich keine elektrischen Felder parallel zur Wachstumsrichtung ausbilden, und die beiden oben angeführten Nachteile dieser Felder können nicht auftreten.

Gegenstand der Erfindung ist auch ein Verfahren zum Wachstum kristalliner Gruppe-III-Nitrid-Halbleiterschichten auf einem Substrat, bei dem das Schichtwachstum während einer ersten Nukleationsphase bei einer geringeren Substrattemperatur als während einer späteren Wachstumsphase erfolgt. Die Auslösung von M-Ebenen-Wachstum bei der erfindungsgemäßen Abfolge von Nukleations- und Wachstumsphasen stellt ein überraschendes Ergebnis dar. Nach den früheren Wachstumsversuchen mit GaN z. B. auf LAO könnte das Wachstum mit der besseren Gitteranpassung (M-Ebenen-Wachstum) bei einer hohen Substrattemperatur in der Nukleationsphase erwartet werden. Bei einer hohen Temperatur würde mehr Energie zur Einnahme einer Schichtstruktur mit optimaler Gitteranpassung zur Verfü-

gung stehen. Die Erfinder haben jedoch festgestellt, daß gerade eine niedrigere Substrattemperatur während der Nukleationsphase von Bedeutung für das M-Ebenen-Wachstum ist.

Die Erfindung besitzt die folgenden Vorteile. Im Vergleich zum herkömmlichen C-Ebenen-GaN werden in erfindungsgemäßen Schichtstrukturen die elektrischen Felder in Schichtwachstumsrichtung (senkrecht zur Substratebene) ausgeschlossen. Dadurch steigt die Leuchteffizienz von entsprechend aufgebauten Lichtemittern erheblich. Es hat sich gezeigt, daß das M-Ebenen-Wachstum nicht nur vereinzelt oder domänenhaft, sondern ganzflächig auf Wafer-Größen erfolgt, wie sie für den Aufbau lichtemittierender Bauelemente von Interesse sind. Das M-Ebenen-Wachstum erfolgt auch bei größeren Schichtdicken oberhalb 1  $\mu\text{m}$ . Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Schichtstrukturen können an sich bekannte Abscheidungsverfahren, wie z. B. MBE oder MOCVD, verwendet werden.

Mit der Erfindung wird erstmalig eine LED- oder Laserdiode geschaffen, die simultan Anforderungen in Bezug auf die hohe Leuchteffizienz und eine stabile Emission (insbesondere stabile, von der Pumpleistung unabhängige Wellenlänge) im UV-Bereich erfüllt. Erfindungsgemäße schichtförmige Halbleiterkristalle lassen sich hervorragend handhaben. Eine Vielzahl von schichtförmigen Halbleiterkristallen läßt sich zum Aufbau sogenannter Solid-State-Lichtquellen verwenden, die sich durch eine erheblich verbesserte Energieausnutzung aufgrund der erhöhten Quantenausbeute auszeichnen.

Weitere Einzelheiten der Erfindung werden im folgenden unter Bezug auf die beigefügten Zeichnungen beschrieben. Es zeigen:

Fig. 1 Kurvendarstellungen von Bandprofilen in erfindungsgemäßen (a) bzw. herkömmlichen (b) MQW-Strukturen,

Fig. 2 eine schematische Illustration der Orientierung hexagonaler Nitridverbindungen in einem erfindungsgemäßen (a) und herkömmlichen (b) Schichtaufbau,

Fig. 3 eine schematische Illustration des Wachstums von M-Ebenen-GaN auf einem LAO-Substrat,

Fig. 4 RHEED-Muster zum Nachweis der Kristallorientierung in erfindungsgemäßen Schichtstrukturen,

Fig. 5 Raman-Spektren zum Nachweis der Phasenreinheit erfindungsgemäßer Schichtstrukturen,

Fig. 6 ein Röntgen-Spektrum zum Nachweis der Kristallorientierung in erfindungsgemäßen Schichtstrukturen,

Fig. 7 Lumineszenzspektren von erfindungsgemäßen (a) bzw. herkömmlichen (b) MQW-Strukturen, und

Fig. 8 schematische Illustrationen von erfindungsgemäßen Schichtstrukturen bzw. lichtemittierenden Bauelementen.

Den Erfindern ist es erstmalig gelungen, hexagonales M-Flächen-GaN auf  $\gamma\text{-LiAlO}_2(100)$ -Substraten von besonders guter kristalliner und morphologischer Qualität herzustellen. Sie benutzen dafür die oben erwähnte  $\text{LiAlO}_2(100)$ -Fläche, beschränken sich aber keineswegs auf dieses Material. Das Substrat einer erfindungsgemäßen Schichtstruktur besteht also exemplarisch aus  $\gamma\text{-LiAlO}_2$  (LAO) und ist mit seiner Oberfläche (100) orientiert.

Die Unterschiede der Kristallstrukturorientierung erfindungsgemäßer Schichtstrukturen im Vergleich mit herkömmlichen GaN-Schichten sind in Fig. 2 schematisch illustriert. Gemäß dem oberen Teil (a) von Fig. 2 ist eine Halbleiterschicht 1 mit hexagonaler Kristallstruktur auf einem Substrat 2 so angeordnet, daß die c-Achsen in Bezugsebenen liegen, die parallel zur Substratoberfläche 3 verlaufen. Die drei a-Achsen sind parallel oder geneigt relativ zur Substratoberfläche 3 angeordnet. Die Halbleiterschicht 1 besteht

aus GaN, AlN oder InN oder einer gemischten Zusammensetzung (Ga,Al,In)N. Das Substrat 2 ist ein LAO-Substrat (Einzelheiten s. Fig. 3), wobei die Substratoberfläche 3 parallel zur (100)-Fläche des LAO-Kristalls ausgerichtet ist.

Bei einer herkömmlichen GaN-Schicht 1' auf einem Substrat 2', beispielsweise aus Saphir, wie sie im unteren Teil von Fig. 2 illustriert ist, verlaufen die c-Achse senkrecht und die C-Ebenen parallel zur Substratoberfläche 3'. Dadurch hängen sich die oben erläuterten elektrischen Felder senkrecht zur Substratoberfläche 3' parallel zu den c-Achsen auf.

LAO(100) besitzt eine tetragonale Einheitszelle mit den Dimensionen  $a = b = 5.1687 \text{ \AA}$  und  $c = 6.2679 \text{ \AA}$  (s. M. Marzio in "Acta Cryst.", Bd. 19, 1965, S. 396 ff.). Es gehört zur Raumgruppe  $P4_2/m$ . Die (100)-Fläche von LAO ist schematisch in Fig. 3 illustriert. Die Erfinder haben erstmals experimentell bestätigt, daß die M-Fläche von GaN mit den Gitterkonstanten  $a_{\text{GaN}} = 3.1876 \text{ \AA}$  und  $c_{\text{GaN}} = 5.1846 \text{ \AA}$  hervorragend an die (100)-Fläche des LAO-Substrats angepaßt ist. Dabei orientiert sich die c-Achse von GaN parallel zur LAO(010)-Richtung. Zwei Beispiele von M-Flächen sind in Fig. 3 eingezeichnet. Allerdings könnten auch andere Substratmaterialien wie etwa ZnO oder spezielle Flächen von Saphir oder SiC dafür geeignet sein.

Im folgenden wird die Herstellung einer einzelnen GaN-Schicht mit Wurtzit-Struktur auf einem LAO(100)-Substrat beschrieben. Es wird beispielhaft auf die Herstellung einer GaN-Schicht mit einer Dicke von  $1.5 \mu\text{m}$  auf einem  $200 \mu\text{m}$  dicken (100)-orientierten LAO-Wafer mittels MBE Bezug genommen.

Der Substrat-Wafer wird wie folgt hergestellt. In an sich bekannter Weise werden mit einem vollständig automatisierten Czochralski-Verfahren mit RF-Induktionsheizung LAO-Kristalle mit einem Durchmesser von  $35 \text{ mm}$  gezüchtet. Die Temperaturgradienten werden mit einem aktiven Nachheizer und einem Bodenheizer eingestellt, der mit zusätzlichen Windungen der RF-Spule verbunden ist. Die Wachstumsrate beträgt  $2 \text{ mm/h}$  bei einer Rotationsfrequenz von  $40 \text{ Hz}$ . Das Wachstum erfolgt in einer Stickstoffatmosphäre. Aus dem gezüchteten Kristall werden die Wafer mit einer Größe von  $10 \times 10 \text{ mm}^2$  geschnitten und poliert, wie es an sich aus der Halbleitertechnologie, z. B. von der Bearbeitung von Si-Wafern, bekannt ist. Die Wafer zeichnen sich durch eine hohe strukturelle und morphologische Qualität aus. Röntgenbeugungsmessungen ergeben symmetrische XRC-Signale (sogenannte rocking curves) mit charakteristischen Breiten unterhalb von  $25$  Bogensekunden. Eine rasterkraftmikroskopische Untersuchung ergibt eine Rauigkeit ("Berg-Tal-Rauigkeit") von weniger als  $10 \text{ nm}$  über einer Fläche von  $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ . Die LAO-Wafer werden anschließend unmittelbar dem weiteren Verfahren unterzogen oder in einer trockenen Atmosphäre gelagert.

Anschließend erfolgt eine Wafer-Reinigung. Es wurde festgestellt, daß eine sorgfältige Substratreinigung von großer Bedeutung für die Erzielung der gewünschten Kristallorientierung in erfindungsgemäßen Schichtstrukturen ist. Die Reinigung erfolgt vorzugsweise in einem wasserfreien Lösungsmittel bei gleichzeitiger Ultraschallbehandlung. Als Lösungsmittel wird beispielsweise  $100\%$  reines Aceton verwendet.

Das Wachstum der GaN-Schicht auf dem Wafer erfolgt mit einer kommerziell verfügbaren MBE-Apparatur, z. B. mit einem Standard-Riber-System, die mit herkömmlichen Effusions-Zellen und einer EPI-RF-Plasmazelle zur Freisetzung aktiven Stickstoffs ausgestattet ist. Die MBE-Apparatur ist zur Beobachtung des Schichtwachstums auch mit einer RHEED-Einrichtung ausgestattet. Die Substrattemperatur wird pyrometrisch überwacht.

Die Schichtabscheidung erfolgt in zwei Phasen. Während

der ersten Phase wird eine niedrigere Substrattemperatur (im Bereich von rd.  $550^\circ\text{C}$  bis  $600^\circ\text{C}$ ) eingestellt als in der zweiten Phase (rd.  $650^\circ\text{C}$  bis  $750^\circ\text{C}$ ). Die Temperaturen betragen vorzugsweise  $570^\circ\text{C}$  in der ersten Phase und  $700^\circ\text{C}$  in der zweiten Phase. Während der ersten Phase erfolgt die Nukleation von GaN auf dem LAO-Wafer, bis eine Schichtdicke von rd.  $20$  bis  $30 \text{ nm}$  erzielt ist. Die erste Phase (Nukleationsphase) bei der niedrigeren Substrattemperatur dauert mit einer Wachstumsrate von ungefähr  $0.3 \mu\text{m/h}$  rd.  $3$  Minuten. Anschließend wird die Temperatur auf den höheren Wert gesteigert. Während der ungefähr  $3$  min dauernden Phase des Temperaturübergangs wird das Schichtwachstum fortgesetzt. Bei der erhöhten Substrattemperatur (Wachstumsphase) erfolgt das Schichtwachstum mit einer Geschwindigkeit im Bereich von  $0.3 \mu\text{m/h}$  bis  $1 \mu\text{m/h}$ .

Die Kristallorientierung des M-Ebenen-GaN und die Phasenreinheit der erfindungsgemäß hergestellten Schichten wird durch die im folgenden beschriebenen Methoden unter Bezug auf die Fig. 4 bis 6 charakterisiert.

Fig. 4 (a)-(d) zeigen vier RHEED-Beugungsmuster einer  $1.5 \mu\text{m}$  dicken GaN-Schicht. Aus den Abständen der Gitterstäbe im reziproken Raum läßt sich eindeutig auf die Periodizität der Oberfläche im Realraum schließen. Die Richtung dieser Periodizität ist senkrecht zum Azimuth des RHEED-Strahles. Im vorliegenden Fall wurden für die vier Winkel  $0^\circ$ ,  $38^\circ$ ,  $58^\circ$ ,  $90^\circ$  die Periodizitäten  $5.18 \text{ \AA}$ ,  $2.01 \text{ \AA}$ ,  $2.70 \text{ \AA}$  und  $3.15 \text{ \AA}$  gefunden. Innerhalb der Meßgenauigkeit entsprechen diese Kombinationen aus Azimuth und Periodizität gerade der Prismenfläche (1-100) von hexagonalem GaN. Die beobachteten Azimuthe sind in Abbildung (e) skizziert. Die Abwesenheit anderer Beugungsbeiräge ist ein erster Hinweis auf die Phasenreinheit der Schicht.

Die Phasenreinheit der Schicht und ihre Orientierung relativ zum Substrat wird mittels Röntgen- und Ramanmessungen untersucht. Fig. 6 zeigt eine hochauflösende Röntgenuntersuchung, ein symmetrisches Dreikristall  $\omega/2\theta$  Profil. Das Signal bei  $16.15^\circ$  entspricht gerade den GaN(1-100)-Ebenen, das Substrat ist durch den LAO(200) Peak bei  $17.32^\circ$  repräsentiert. Mögliche Anteile von C-GaN wären durch ein Signal bei  $17.28^\circ$ , dem GaN(0002)-Reflex, gekennzeichnet. Innerhalb der Meßgenauigkeit ist damit die Herstellung von phasenreinem M-GaN nachgewiesen. In Zweikristallmessungen, "x-ray rocking curves", konnte weiterhin keine Verkipfung der M-GaN-Fläche relativ zu den LAO(200)-Flächen festgestellt werden.

Ein weiterer Nachweis der Phasenreinheit ist durch die Ramanmessungen in Fig. 5 gegeben. Hierbei wurden zunächst die Phononen der Schicht identifiziert (parallele Messung an unbewachsenem Substrat) und mit den experimentell gefundenen Auswahlregeln (siehe T. Azuhata et al., "J. Phys. C", Bd. 7, 1995, L129 ff.) einer M-GaN Spaltfläche einer dicken C-GaN-Schicht verglichen. Die exzellente Übereinstimmung ist wegen der extrem hohen Eindringtiefe des Teststrahls ein Nachweis der Phasenreinheit der gesamten Schicht. Weiterhin konnte die Orientierung der M-GaN Schicht relativ zum LAO-Substrat bestimmt werden. Die LAO(001)-Richtung ist dabei senkrecht zur GaN(0001)-Richtung. Dies entspricht gerade der in Fig. 3 dargestellten Orientierung.

Die Oberflächenmorphologie der M-Flächen orientierten GaN-Schichten zeichnet sich zudem durch eine niedrige Rauigkeit aus. Rasterkraftmikroskopische Untersuchungen ergaben eine "Berg-Tal-Rauigkeit" von etwa  $1 \text{ nm}$  auf  $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ .

Fig. 8 illustriert verschiedene Gestaltungen erfindungsgemäßer Schichtaufbauten (a, b), den Aufbau eines lichtemittierenden Bauelements (c), die Herstellung eines schichtförmigen Kristalls (d) und einer on-chip-Leuchtdiode mit einer

Vielzahl lichtemittierender Elemente (c). Ausgehend von einer Schichtstruktur mit einer einzelnen Halbleiterschicht 1 auf einem Substrat 2 gemäß Fig. 8(a) wird in Fortsetzung der oben beschriebenen Wachstumsphase mit aufeinanderfolgend verschiedenen Schichtzusammensetzungen eine MQW-Struktur 10 gemäß Fig. 9(b) gebildet. Die MQW-Struktur 10 umfaßt eine Abfolge von dünnen InGaN-Schichten 11 (Dicke rd. 2 bis 3 nm) und dickere GaN-Schichten 12 (Dicke rd. 10 nm). Ein lichtemittierendes Bauelement, das mit einer MQW-Struktur gemäß Fig. 8(b) aufgebaut ist, ist schematisch in Fig. 8(c) illustriert. Zusätzlich zur MQW-Struktur 10 auf dem Substrat 2 sind ein erster elektrischer Kontakt 21 in Verbindung mit der untersten Teilschicht und ein zweiter elektrischer Kontakt 22 in Verbindung mit der obersten Teilschicht illustriert. Fig. 8(c) stellt lediglich eine schematische Illustration dar. Grundsätzlich ist ein lichtemittierendes Bauelement in Bezug auf die Dimensionierung, die Einbringung von Dotierungen zur Bildung von pn-Übergängen und die Anbringung der elektrischen Kontakte so aufgebaut, wie es von herkömmlichen Lichtemittern bekannt ist.

Ein Kernpunkt der Erfindung ist eine UV-Diode mit stabiler Emissionswellenlänge, die durch Feldfreiheit innerhalb des MQW erreicht wird. Dazu haben die Erfinder GaN/(Al,Ga)N MQW Strukturen auf der konventionellen C-Fläche sowie der neuartigen M-Fläche gezüchtet. Fig. 7 zeigt Photolumineszenzspektren dieser Proben bei Raumtemperatur. Man erkennt deutlich die oben genannten Konsequenzen elektrischer Felder auf die Emission. C-Flächenorientierte MQWs besitzen eine kleinere Übergangsenergie (durch das interne Feld F) sowie eine verminderte Quanteneffizienz. Die Lumineszenz der M-Flächen orientierten MQWs entspricht dabei genau derjenigen, die mittels selbstkonsistenten Schrödinger-Poisson-Rechnungen für eine deutliche Schichtfolge bei Abwesenheit jeglicher interner Felder bestimmt wird. Die theoretisch vorhergesagte Feldfreiheit ist damit auch experimentell gezeigt worden.

Zusätzlich zur bisher genannten Verbesserung der internen Quanteneffizienz wird von den Erfindern auch ein Konzept zur Verbesserung der Auskoppel-effizienz vorgestellt. Die externe Quanteneffizienz ist das Produkt aus interner Quanteneffizienz und der Auskoppel-effizienz. Erstere bezeichnet den Bruchteil der intern strahlend rekombinierenden Elektron-Loch-Paare, letztere den Bruchteil der durch strahlende Rekombination intern erzeugten Photonen, die das Material verlassen. Bei einer internen Quanteneffizienz kleiner eins führen die Totalreflektion an der Oberfläche sowie Reabsorption in der aktiven Zone zu zusätzlichen Verlusten und damit zu einer weiter erniedrigten externen Quanteneffizienz. Ziel muß daher sein, den Bruchteil der intern erzeugten Photonen, die das Material nach dem ersten internen Emissionsakt verlassen können, zu maximieren. Dieses Ziel kann durch das Konzept der integrierten Dünnschicht-LED erreicht werden, das 1993 von Schnitzer et al. ("Appl. Phys. Lett.", Bd. 63, 1993, S. 2174 ff.) vorgestellt wurde und aus zwei einfachen Prozeß-Schritten besteht. Im ersten Schritt wird das Substrat entfernt und die epitaktische Schicht auf einen Reflektor gebondet. Diese Maßnahme verhindert die Absorption des Lichts im Substrat bzw. die seitliche Auskoppelung des Lichts bei transparentem Substrat und damit die Notwendigkeit eines externen Reflektors. Im zweiten Schritt wird die Oberfläche statistisch texturiert. Diese Texturierung reduziert die interne Reflektion und bewirkt damit, daß ein weitaus größerer Teil des Lichtes ausgekoppelt werden kann als beim gewöhnlichen planaren Design. Mit diesem Konzept konnte laut Schnitzer et al. die externe Quanteneffizienz von (Al,Ga)As-LEDs mehr als verdreifacht werden. Verglichen mit dem konventionellen

Dom-Design einer LED lassen sich auf diese Art und Weise sogenannte SMD ("surface mounted devices") herstellen, die sich durch besonders kleine Ausmaße auszeichnen. Weiterhin ist die Prozeßführung preiswerter.

Eine Texturierung von hexagonalem GaN ist technologisch etabliert, man benutzt etwa reaktives Ionenätzen mit Chlor. Ein Ablösen der Schicht vom Substrat ist auf herkömmlichen Saphir- oder SiC-Substraten allerdings nicht möglich, da diese nicht selektiv geätzt werden können. Eine mechanische Entfernung scheitert aber wegen der starken Schädigung der Schicht aus.

Das Substratmaterial LAO würde vor der Erfindung auch deshalb nicht näher als interessierendes Substratmaterial in Betracht gezogen, da es chemisch stark reaktiv ist. Diese Eigenschaft wird bei der Herstellung erfindungsgemäßer schichtförmiger Kristalle mit Vorteil ausgenutzt. Es besteht die Möglichkeit, nach Züchtung einer Schichtstruktur mit M-Flächen-Halbleitern 1 anschließend das LAO-Substrat 2 mit Wasser oder einer wässrigen Lösung oder einer Säure aufzulösen, so daß eine freitragende Kristallschicht 30 entsteht, in der die c-Achsen der hexagonalen Halbleiterstruktur parallel zur Schichtebene ausgerichtet sind. Die freitragende Schicht 30, die auch eine Mehrschicht gemäß Fig. 8(b) sein kann, kann dann zum Aufbau einer on-chip-LED verwendet werden, die in Draufsicht schematisch in Fig. 8(e) gezeigt ist.

Eine on-chip-LED umfaßt eine Vielzahl von MQW-Strukturen 10, die auf einem gemeinsamen Träger 20 angeordnet sind. Die einzelnen MQWs 10 besitzen beispielsweise eine Größe von  $200 \times 200 \mu\text{m}^2$ . Sie können extrem dicht mit gegenseitigen Abständen von weniger als 50  $\mu\text{m}$  angeordnet werden. In den Abständen zwischen den MQWs 10 verlaufen (nicht dargestellt) elektrische Verbindungsleitungen zur Versorgung der einzelnen Elemente. Anstelle elektrischer Verbindungsleitungen können aber auch unter bzw. über der Ebene mit den MQW-Strukturen großflächige, elektrisch leitfähige Kontaktelektroden vorgesehen sein, die alle Elemente simultan mit Injektionsströmen beaufschlagen. Der Träger 20 kann durch jedes geeignete ebene oder gekrümmte Substratmaterial gebildet werden. Vorzugsweise ist der Träger 20 ein Freinsubstrat, das an die Anwendung des lichtemittierenden Bauelements angepaßt ist, also vorzugsweise als Reflektor dient.

Die MQW-Strukturen 10 werden wie folgt auf dem Träger 20 angeordnet. Zunächst werden gemäß Fig. 8(d) MQW-Strukturen als freitragende Schichten hergestellt. Bei Auflösung des ursprünglichen LAO-Substrats z. B. in Wasser schwimmen die Kristallschichten 30 auf der Wasseroberfläche auf. Zur Übertragung auf das Zielsubstrat 20 werden die Kristallschichten 30 von der Wasseroberfläche abgeholt und entsprechend als MQW-Strukturen 10 auf dem Träger 20 angeordnet. Eine zusätzliche Befestigung ist nicht erforderlich, da sich zwischen den MQW-Strukturen 10 und dem Träger 20 eine physikalische Bindung (von der Waals-Bindung) ausbildet.

Das lichtemittierende Bauelement gemäß Fig. 8(e) wird mit Vorteil als Lichtquelle verwendet. Hierzu wird der Träger 20 selbst durch einen Reflektor gebildet. Zudem wird über den MQW-Strukturen 10 eine Leuchtstoffschicht angebracht, wie es von Entladungs-Leuchtstoffröhren bekannt ist. Die UV-Emission der MQW-Strukturen 10 regt den Leuchtstoff zur Emission sichtbaren Lichtes an.

Die in der vorstehenden Beschreibung, den Zeichnungen und den Ansprüchen offenbarten Merkmale der Erfindung können sowohl einzeln als auch in beliebiger Kombination für die Verwirklichung der Erfindung in ihren verschiedenen Ausgestaltungen von Bedeutung sein.

## Patentansprüche

1. Halbleiter-Schichtaufbau mit mindestens einer kristallinen Halbleiterschicht aus einer Gruppe-III-Nitridverbindung mit einer hexagonalen Struktur und einem ebenen, kristallinen Substrat, dadurch gekennzeichnet, daß die Halbleiterschicht so orientiert ist, daß die c-Achse der hexagonalen Struktur parallel zur Substratoberfläche verläuft.
2. Schichtaufbau gemäß Anspruch 2, bei dem die Nitridverbindung GaN, AlN, InN oder Mischkristalle aus diesen umfaßt.
3. Schichtaufbau gemäß Anspruch 1 oder 2, bei dem eine Vielzahl von Halbleiterschichten mit verschiedenen Zusammensetzungen vorgesehen sind, die eine Multiple Quantum Well-Struktur bilden.
4. Schichtaufbau gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem das Substrat  $\text{LiAlO}_2$ , SiC oder ZnO umfaßt.
5. Schichtaufbau gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, der Teil eines lichtemittierenden Bauelements ist.
6. Schichtförmiger Halbleiterkristall, der aus mindestens einer kristallinen Halbleiterschicht aus einer Gruppe-III-Nitridverbindung mit einer hexagonalen Struktur besteht, wobei die c-Achse der Kristallstruktur parallel zur Schichtebene verläuft.
7. Halbleiterkristall gemäß Anspruch 6, der hergestellt wird, indem ein Schichtaufbau gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5 auf einem  $\gamma\text{-LiAlO}_2$ -Substrat, dessen Substratoberfläche der (100)-Fläche von  $\gamma\text{-LiAlO}_2$  entspricht, abgeschieden und anschließend das Substrat naßchemisch aufgelöst wird.
8. Lichtemittierendes Bauelement, das einen Schichtaufbau oder einen Halbleiterkristall gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7 enthält.
9. Lichtemittierendes Bauelement gemäß Anspruch 8, bei dem die Halbleiteroberfläche eine Texturierung aufweist.
10. Lichtemittierendes Bauelement gemäß Anspruch 8 oder 9, das eine Leucht- oder Laserdiode oder eine Solid-State-Lichtquelle bildet.
11. Verfahren zum Wachstum mindestens einer kristallinen Halbleiterschicht auf der Basis einer Gruppe-III-Nitridverbindung durch Schichtabscheidung auf einem kristallinen Substrat, dadurch gekennzeichnet, daß die Schichtabscheidung in zwei Phasen erfolgt, wobei die Substrattemperatur während der ersten Phase (Nukleationsphase) geringer als während der zweiten Phase (Wachstumsphase) ist.
12. Verfahren gemäß Anspruch 11, bei dem die Substrattemperatur während der Nukleationsphase im Bereich von 550 bis 600°C und während der Wachstumsphase im Bereich von 650 bis 750°C liegt.
13. Verfahren gemäß Anspruch 11 oder 12, bei dem die Substrattemperatur während der Nukleationsphase im Bereich von 560 bis 580°C und während der Wachstumsphase im Bereich von 690 bis 710°C liegt.
14. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 11 bis 13, bei dem die Schichtabscheidung mittels Molekularstrahlepitaxie oder metall-organischer chemischer Dampfabcheidung erfolgt.
15. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 11 bis 14, bei dem die Schichtabscheidung auf einem  $\gamma\text{-LiAlO}_2$ -Substrat erfolgt.

---

Hierzu 8 Seite(n) Zeichnungen

---



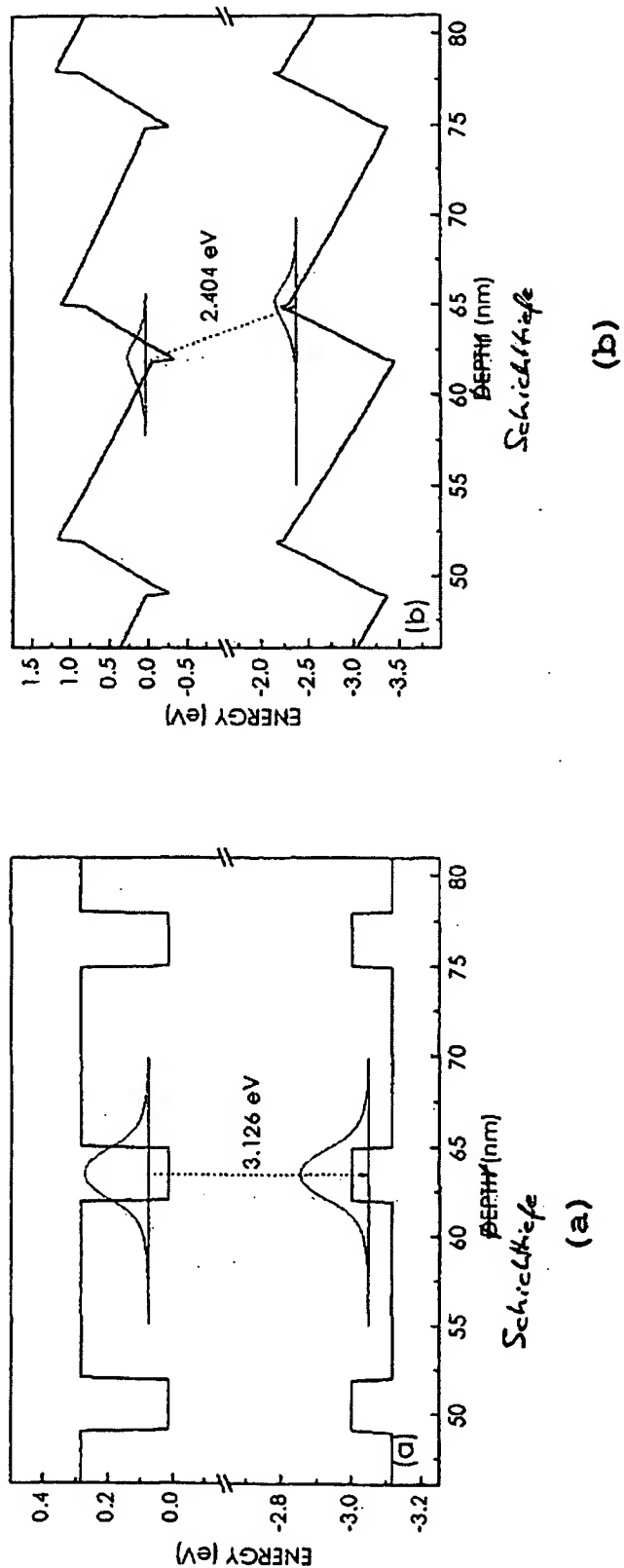
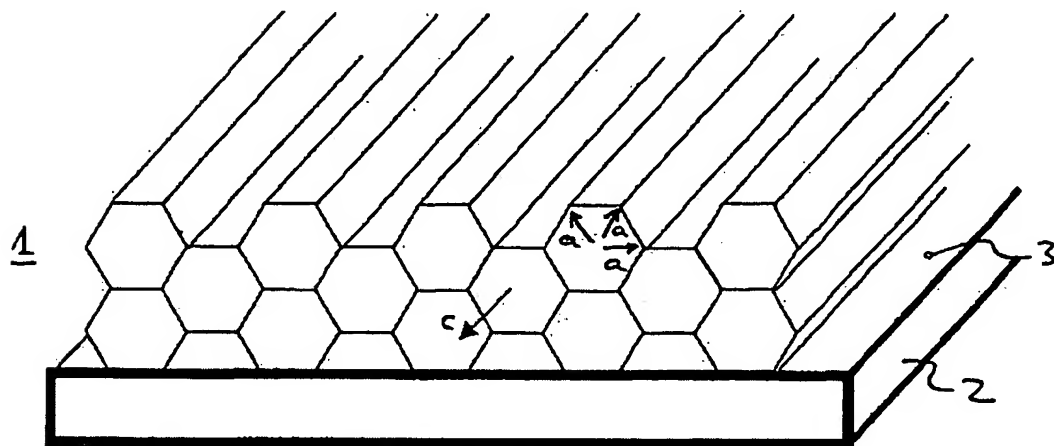
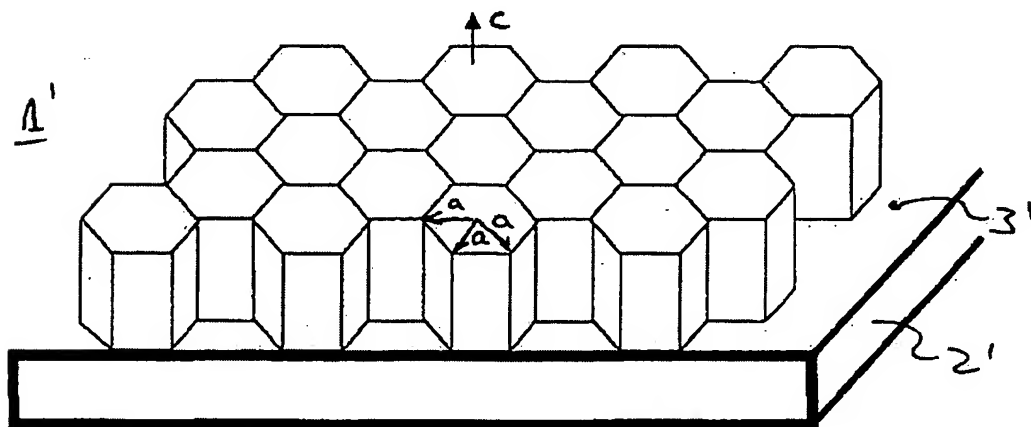


Fig. 1





(a)



(b)

Fig. 2

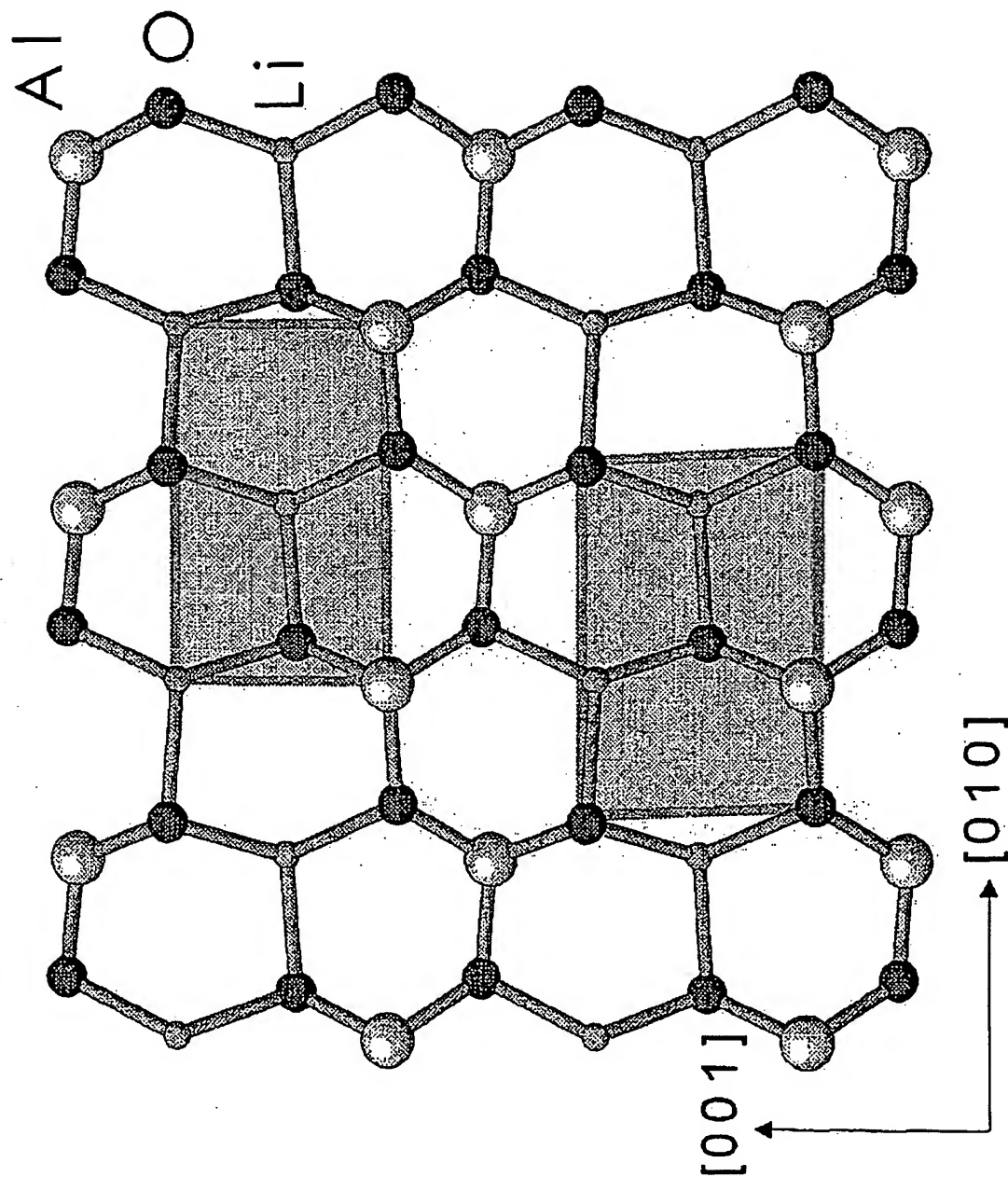


Fig. 3

Fig. 4

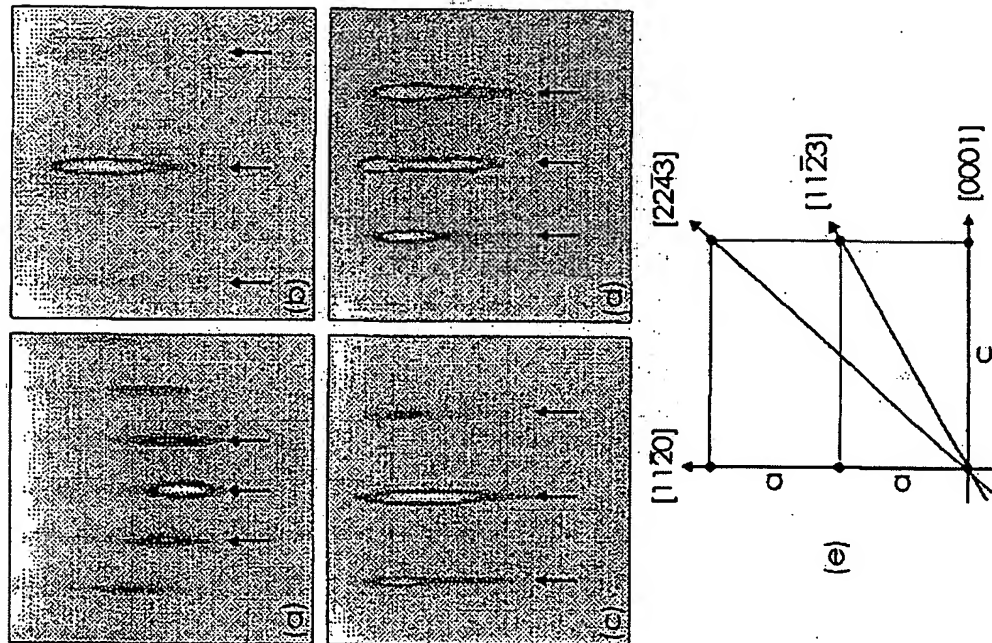


Fig. 5

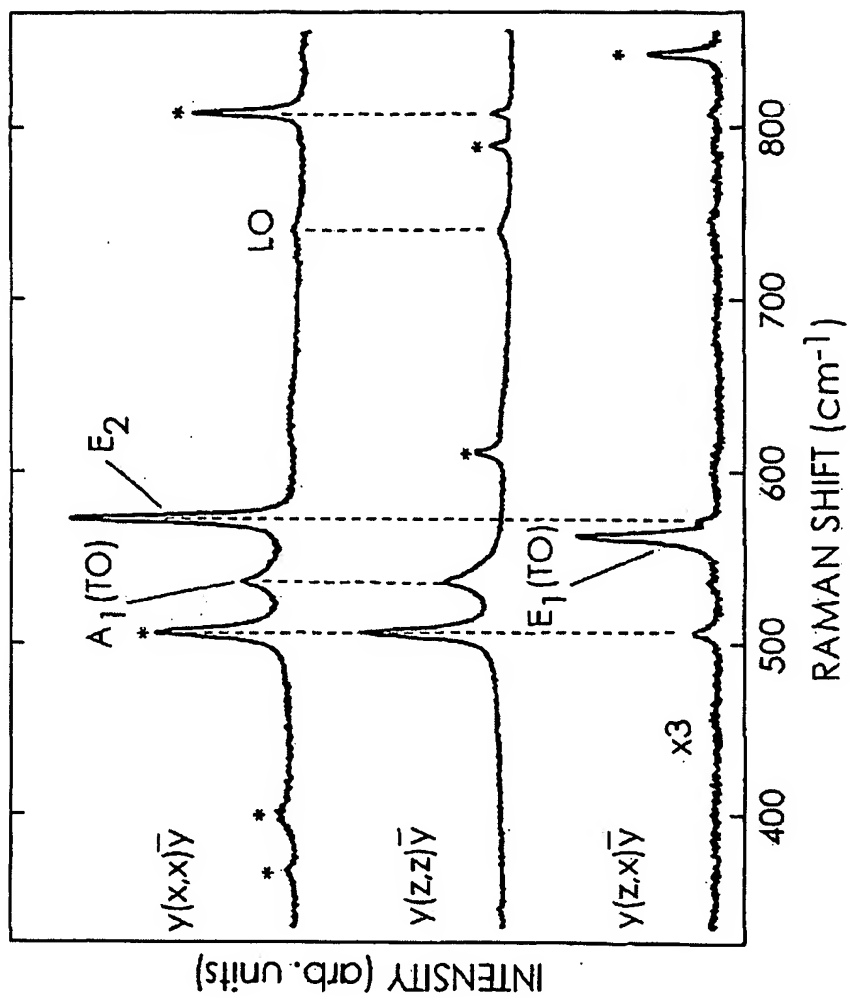
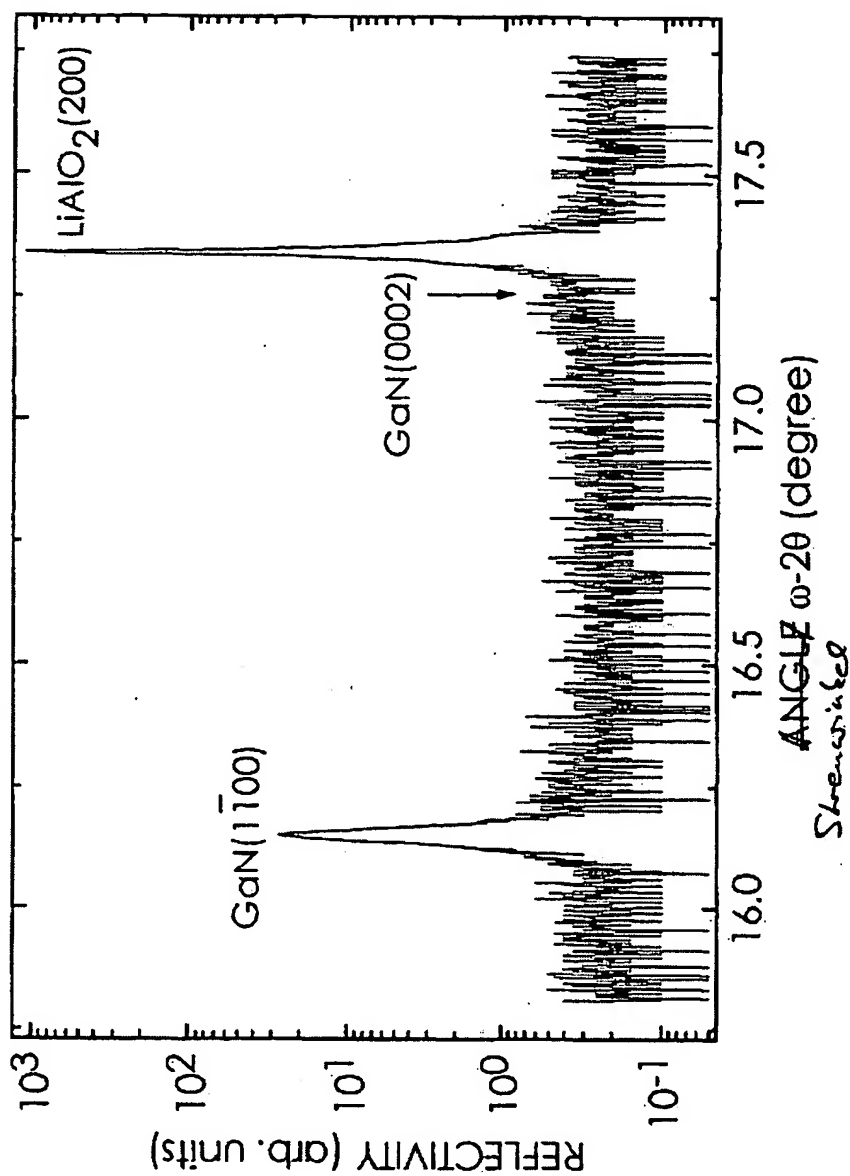


Fig. 6



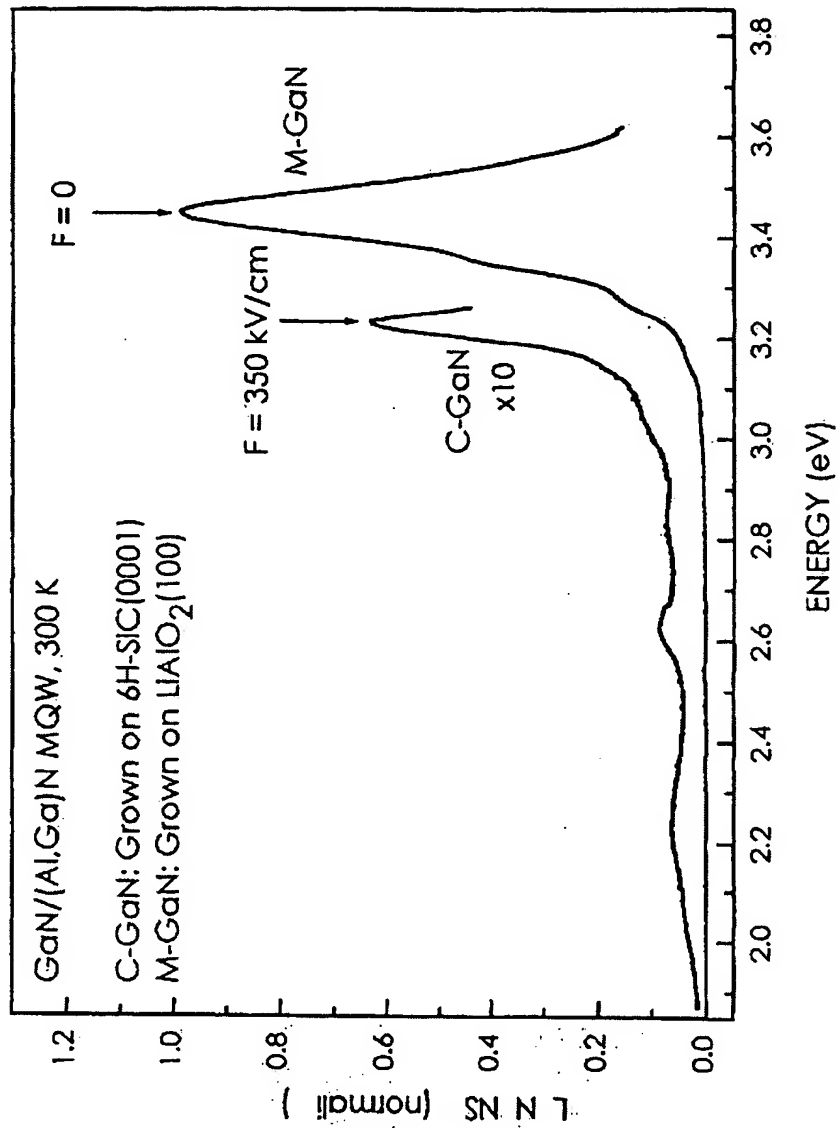


Fig. 7

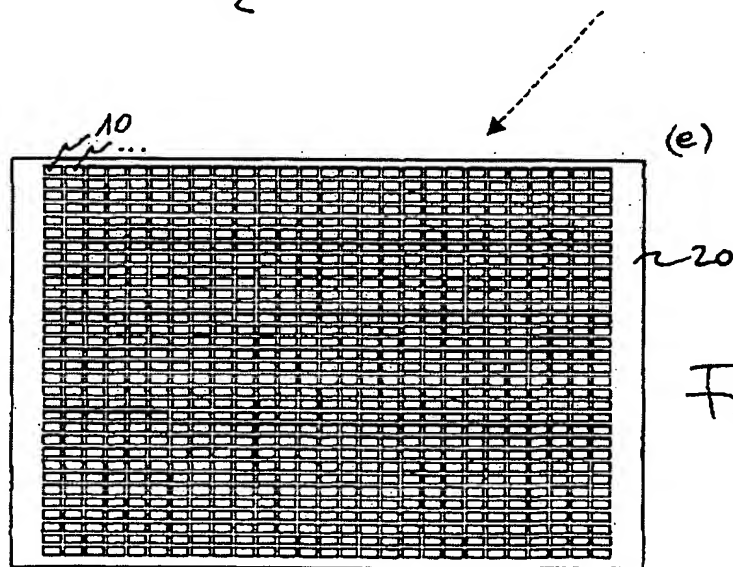
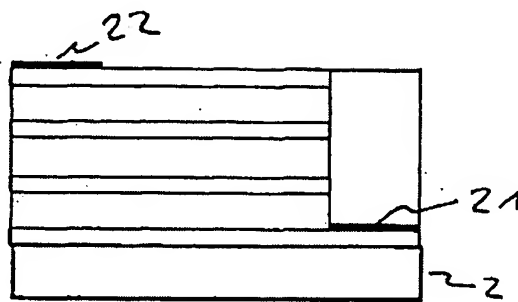
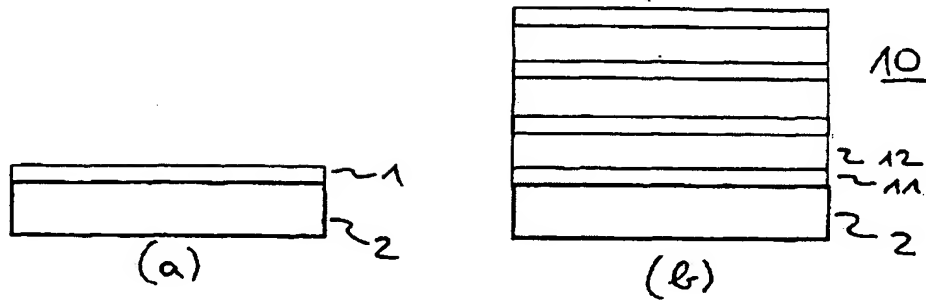


Fig. 8



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**